

Tc(Ⅶ)与 Re(Ⅶ)在 TEVA 及 AG1-X4 树脂上的化学行为相似性

孙雪杰¹, 姜芸捷¹, 杨军强¹, 张 鹏¹, 高小青^{1,2}, 史克亮^{1,*}

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 甘肃省环境监测中心站, 甘肃 兰州 730000

摘要:样品中⁹⁹Tc的测定需经过预处理及化学分离纯化等过程, 由于流程复杂, 往往存在钽的损失, 因此选择合适的示踪剂是准确测定钽含量的关键。本工作采用静态法与柱实验相结合, 分别研究了固相萃取树脂 TEVA 及离子交换树脂 AG1-X4 对样品中⁹⁹Tc的分离纯化条件, 探究了 Re 和 Tc 在化学分离纯化过程中的行为相似性。结果表明: TEVA 及 AG1-X4 树脂对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 都有着较强的吸附能力, 选择 pH 为 9~11 范围上柱, 采用高浓度 HNO_3 洗脱, Re 和 Tc 的化学行为基本一致, 且回收率均在 90% 以上。通过控制实验条件, 可利用 Re 作为 Tc 的稳定非同位素化学类似物获取⁹⁹Tc 在分析流程中的化学回收率。

关键词: TEVA; AG1-X4; 柱行为; ⁹⁹Tc; Re

中图分类号: TL277 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)04-0370-08

doi: 10. 7538/hhx. 2019. 41. 04. 0370

Chemical Behavioral Similarity of Tc(Ⅶ) and Re(Ⅶ) on TEVA and AG1-X4 Resins

SUN Xue-jie¹, JIANG Yun-jie¹, YANG Jun-qiang¹, ZHANG Peng¹,
GAO Xiao-qing^{1,2}, SHI Ke-liang^{1,*}

1. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China;

2. Environmental Monitor Center of Gansu Province, Lanzhou 730000, China

Abstract: The measurement of ⁹⁹Tc in the sample needs to go through pretreatment, separation, and purification processes, which inevitably cause losses of technetium. Therefore, selecting the appropriate tracer is the key to accurately determine the content of technetium. This work adopted the static method combined with column experiment to investigate the separation and purification conditions of ⁹⁹Tc on extraction chromatographic resin(TEVA) and ion exchange resin(AG1-X4), and to explore the behavioral similarities of Re and Tc during chemical separation and purification processes. The results show that TEVA and AG1-X4 resins have strong load capacity for ReO_4^- and TcO_4^- , the loading condition is in the

收稿日期: 2019-04-19; **修订日期:** 2019-06-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金创新人才培养-优秀研究生创新项目(lzujbky-2017-it38); 国家自然科学基金面上项目(21771093)

作者简介: 孙雪杰(1993—), 女, 山东海阳人, 硕士研究生, 放射化学专业, E-mail: sunxj2012@lzu.edu.cn

*** 通信联系人:** 史克亮(1981—), 男, 甘肃庄浪人, 博士, 副教授, 从事放射分析化学研究, E-mail: shikl@lzu.edu.cn

pH range of 9-11, then the target elements can be eluted with high concentration of HNO_3 . The chemical behaviors of Re and Tc are basically the same, and the recovery are all above 90%. Re can be used as a stable non-isotopic chemical analogue of Tc to estimate the recovery yield of ^{99}Tc in the analytical process by controlling the experimental parameters.

Key words: TEVA; AG1-X4; column behavior; ^{99}Tc ; Re

随着核能的发展及核医学诊断的广泛应用,环境中锝(Tc)同位素的总量持续增加, ^{99}Tc 是其中丰度最高的长寿命放射性核素($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5 \text{ a}$),在核反应中具有较高的裂变产额($\approx 6\%$)^[1]。由于 ^{99}Tc 在环境中多以可溶于水的 $^{99}\text{TcO}_4^-$ 存在,且很难与矿物相互作用^[2],表现出较强的迁移性,其在环境安全评估、生物效应及核废物的地质处置等方面引起广泛关注,因此,对环境中 ^{99}Tc 进行分析测定具有重要意义。而环境样品中 ^{99}Tc 的浓度一般较低,基质种类复杂,需经过预处理及分离纯化等过程,其中必然存在 ^{99}Tc 的损失,因此选择合适的示踪剂是准确测定 ^{99}Tc 含量的关键^[3]。

^{99}Tc 没有稳定同位素,且获取成本相对较高,不适合进行高浓度下 ^{99}Tc 的行为研究。此外,在质谱测量 ^{99}Tc 的过程中,如果采用 ^{99}Tc 的放射性同位素(如 $^{99}\text{Tc}^m$ ^[4]),一般需将样品溶液放置一定时间(使同位素示踪剂衰变)后进行测量,往往会延长分析时间。铼(Re)与 Tc 是同族元素,在电子层结构、立体化学、热力学性质^[5]、溶解度^[6]、物种组成^[7-8]、热稳定性与挥发性^[9-10]等方面具有相似性,且环境中存在稳定 Re 的同位素,因此用 Re 作为 Tc 的示踪剂进行相关模拟研究得到了广泛关注^[11-12]。然而,由于氧化态不同及络系收缩的影响,Re 与 Tc 在特定情形下的化学性质存在差异^[13-14],因此在样品预处理及化学分离过程中,相比于同位素,用 Re 做 ^{99}Tc 收率示踪剂时,每一步分离纯化过程的化学行为差异对结果影响的评估显得较为重要。

在 ^{99}Tc 的分析流程中,离子交换法是常用的化学预分离技术,而近年来发展起来的固相萃取色谱法逐步取代了传统的液液萃取技术,已被广泛应用于样品中 ^{99}Tc 的纯化过程^[15-17]。在整个分析流程中,样品中 ^{99}Tc 的预分离及主要干扰物质的去污(如质谱测量 ^{99}Tc 时的 Mo 和 Ru)是分析中的重点环节。国内外部分学者已将 Re 应用于 ^{99}Tc 分析过程中回收率的测定^[18-19],但对两者在离子交换及固相萃取树脂上的吸附、解吸行为研

究较少,对不同影响因素下 Tc 和 Re 的化学行为是否一致也未有定论,开展相应研究显得较为重要。

本工作拟采用静态法与柱实验相结合,系统研究不同实验条件、不同影响因素下 Re 和 Tc 在固相萃取树脂 TEVA 及阴离子交换树脂 AG1-X4 上的化学行为,确定 Re 作为 Tc 非同位素示踪剂的适用条件,为后续样品中 ^{99}Tc 的分离纯化提供技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

^{99}Tc 标准溶液由 Amersham Zneernational plc 提供,其中 ^{99}Tc 以 $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ 的形式存在。实验所用其他试剂(如硝酸、盐酸等)均为市售分析纯,溶液采用超纯水($18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制。TEVA 树脂(粒径为 $100 \sim 150 \mu\text{m}$),TRISKEM 公司;AG1-X4 树脂(粒径为 $100 \sim 200 \mu\text{m}$),美国 Bio-Rad Laboratories。

PB-21 型精密 pH 计(精度 0.01)、BT125D 分析天平(感量 0.01mg),Sartorius 有限公司;TG18M 型高速离心机,长沙平凡仪器仪表有限公司;IS-RDD33 型恒温摇床,美国 CRYSTAL 有限公司;EH20B 型微控数显电热板,北京莱伯泰科仪器有限公司;Element XR 型高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS),Thermo Fisher Scientific 有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 静态批示实验 分别将 5 mg AG1-X4 树脂/TEVA 树脂加入含背景电解质溶液的多个 10 mL 聚乙烯离心管中,用 HNO_3/HCl 或 NaOH 调节溶液 pH,平衡后加适量的 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 溶液,保证初始质量浓度均为 $1 \mu\text{g/L}$,溶液总体积为 5 mL,放入摇床恒温振荡 24 h,保证吸附平衡,测定混合液的 pH 后再在 $10\,000 \text{ r/min}$ 下离心 10 min,取一定体积上清液,用 3%(体积分数) HNO_3 稀释,并加入 $1 \mu\text{g/L}$ 的内标 In,用 HR-ICP-MS 测量待测液中 Re/Tc 的含量。吸附实验

每个实验点做三组平行样,结果为三次测量结果的平均值,同时考虑实验过程和测量的误差,选取7%的不确定度。采用公式(1)、(2)计算吸附百分数(S)及平衡吸附量。

$$S = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (2)$$

其中: c_0 、 c_e 分别代表液相中初始及平衡时吸附质浓度, mol/L; q_e 为平衡吸附量, mol/g; V , 液相体积, L; m , 吸附剂的质量, g。

1.2.2 柱实验 以静态实验结果为参考依据,探究 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在两种树脂上的分离纯化情况。AG1-X4 树脂/TEVA 树脂均采用湿法装柱,将质量浓度为 $1 \mu\text{g/L}$ 的 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 混合溶液调节 pH 后上柱,选用不同浓度的 HNO_3 进行洗脱,对吸附在交换柱上的离子进行分离,控制流速,定量收集流出液。将收集液稀释后加 In 标准,用 HR-ICP-MS 测量,做出淋洗-洗脱曲线,从而确定柱行为异同。

1.2.3 ^{99}Tc 和 Re 的浓度分析 上清液中的 $\text{Re}/^{99}\text{Tc}$ 含量通过 HR-ICP-MS 测定,在样品测量之前,使用标准调谐溶液($1.0 \mu\text{g/L}$)对仪器参数进行优化,使得 $1.0 \mu\text{g/L}$ 的 ^{187}Re 和 ^{99}Tc 的响应范围为 $8 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, ^{187}Re 和 ^{99}Tc 的空白信号分别低于 1000 s^{-1} 和 100 s^{-1} , HR-ICP-MS 的具体测量参数包括:超声雾化器(U-5000 AT+);快速进样(Cetac ASX-520);射频功率(1200 W);冷却气(16 L/min);进样速率(1.106 L/min);载液(1 L/min);目标核素(^{187}Re 、 ^{99}Tc 、 ^{115}In)。测量时用 $1.0 \mu\text{g/L}$ 铟($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)溶液作为仪器校准的内标,背景为 3%(体积分数)的 HNO_3 溶液,通过测定系列标准浓度的 ReO_4^- 和 TcO_4^- ,通过标准曲线法得到样品中 Re(VII) 和 Tc(VII) 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Tc(VII) 及 Re(VII) 在 AG1-X4 树脂上的行为相似性研究

(1) 酸度

图 1 为不同酸度条件下 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上的吸附行为,结果表明: pH 在 3~12 范围内, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂的吸附百分数保持在 90% 以上, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 两者的行为具有一致性(图 1(a)和图 1(c)); HCl 浓度的

变化对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上的吸附有较大影响,当 HCl 浓度达到 6.0 mol/L 时, ReO_4^- 基本不吸附,而 TcO_4^- 仍有约 20% 左右的吸附百分数,此时两者的行为存在一定差异(图 1(b)); HNO_3 对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的影响较大, HNO_3 浓度越大, AG1-X4 树脂对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的吸附能力越差,与 HCl 体系相比, HNO_3 对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的影响更显著,但 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 二者的吸附差异性较小(图 1(d))。AG1-X4 是强碱性阴离子交换树脂,主要机理为阴离子交换,且酸度会影响交换能力,在高酸度条件下, NO_3^- 或 Cl^- 会与 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 形成竞争机制,从而大幅降低 AG1-X4 树脂对它们的吸附能力。结合 pH 的影响,可以考虑在 pH 为 3~12 时上柱,用较高浓度的 HNO_3 洗脱。结合质谱测量的背景溶液为 3% HNO_3 ,因此采用 HNO_3 溶液洗脱优势更加明显。

(2) 离子种类及强度

不同 NaCl 和 NaNO_3 浓度对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上的吸附影响示于图 2。由图 2 可知:当 $c(\text{NaCl}) < 0.05 \text{ mol/L}$ 时, AG1-X4 树脂对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附影响不大,吸附百分数接近 100%,但随着 NaCl 浓度的增大,树脂对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附百分数明显降低,这是由于 AG1-X4 树脂作为阴离子交换树脂, Cl^- 同 ReO_4^- 和 TcO_4^- 存在竞争关系,阴离子浓度的增大会干扰其对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的交换能力; NaNO_3 浓度的变化对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附影响更为明显,说明 NO_3^- 比 Cl^- 的交换能力更强。

不同价态阴离子对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上的吸附影响示于图 3。由图 3 可知: AG1-X4 树脂对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的吸附能力受阴离子种类影响较大,一价阴离子(HCO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^-)背景下, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的吸附行为存在一致性,但在二价和三价阴离子作为背景时,含氧酸根离子影响更明显,且对 ReO_4^- 和 TcO_4^- 的影响趋势不一致,可见表面电荷数、离子大小及存在形态均会影响吸附效果,结合 AG1-X4 树脂对背景阴离子的选择性来看,主要阴离子对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上的吸附影响顺序为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ 。由此说明,在低背景电解质条件下, AG1-X4 离子交换树脂对 TcO_4^- 的亲合力更强,因此在后续应用中需重点关注样品中背景离子的种类及浓度。

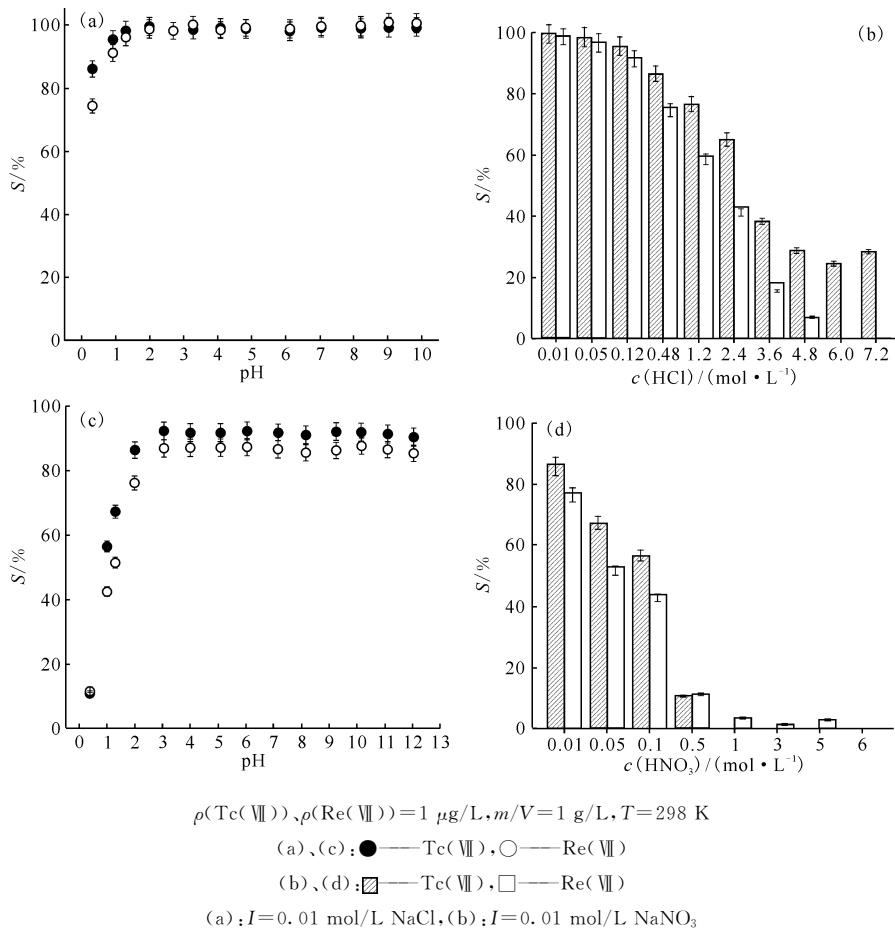


图 1 HCl(a,b)/HNO₃(c,d)浓度对 ReO₄⁻/TcO₄⁻在 AG1-X4 树脂上吸附能力的影响

Fig. 1 Effects of concentration of HCl(a,b) and HNO₃(c,d) on adsorption of ReO₄⁻/TcO₄⁻ onto AG1-X4 resin

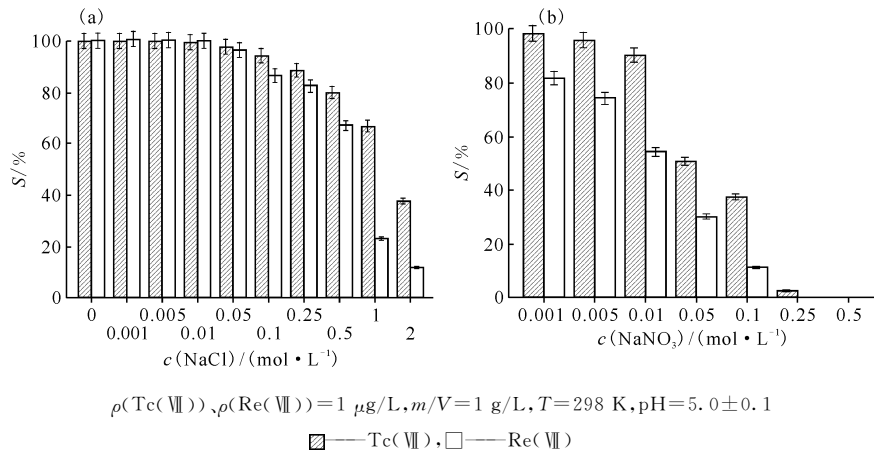


图 2 NaCl(a)和 NaNO₃(b)浓度对 ReO₄⁻/TcO₄⁻在 AG1-X4 树脂上的吸附影响

Fig. 2 Effects of concentration of NaCl(a) and NaNO₃(b) on adsorption of ReO₄⁻/TcO₄⁻ onto AG1-X4 resin

(3) 淋洗-洗脱曲线

通过初步柱实验发现,在 pH=7~8 条件上柱时 TcO₄⁻ 存在一定损失,这可能由于该条件下柱子中的 TcO₄⁻ 并不完全与活性基团结合,洗涤过程将柱中未结合活性基团的 TcO₄⁻ 也淋洗下来,此

上柱条件无法满足大体积样品(>200 mL)的柱分离要求。对于大体积样品,随着 pH 增大,OH⁻ 增多,部分转变成氢氧型,TcO₄⁻/ReO₄⁻ 更易吸附在交换柱上。将 pH=9~11 的样品上柱时发现 TcO₄⁻ 的损失率较小(<6%),进一步实验证明,

使用 AG1-X4 树脂进行大体积样品的分离纯化时,控制上柱溶液 pH≈10 对 TcO_4^- 吸附效果更佳。 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 柱上的吸附-淋洗-洗脱曲线示于图 4。由图 4 可知:样品在 pH=10.0 上柱时可将 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 有效富集在柱子上,通过一定量的 0.1 mol/L 的 HNO_3 淋洗柱子以除去部分干扰离子;柱上的 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 选用 8 mol/L HNO_3 洗脱,相比于低浓度 HNO_3 (如 2 mol/L)作洗脱液,由于 HNO_3 浓度增大, NO_3^- 的竞争力增强,10 mL 以内基本洗脱完全,且回收率均达到 95% 以上。这表明酸度对洗脱效果影响较大,浓度越高所需体积越小。通过比较 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的洗脱曲线发现,和 ReO_4^- 相比,

TcO_4^- 在 AG1-X4 上的吸附能力稍强,但采用 10 mL 8 mol/L 的 HNO_3 可同时定量回收 ReO_4^- 和 TcO_4^- ,说明通过控制条件,可实现该过程中用 Re 作为⁹⁹Tc 的非同位素示踪剂。

2.2 $\text{Tc}(\text{VII})$ 及 $\text{Re}(\text{VII})$ 在 TEVA 树脂上的行为相似性

(1) 酸度

不同酸度条件下 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 TEVA 树脂上的吸附行为示于图 5。由图 5 可知:pH 在 2~12 时, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 TEVA 树脂的吸附百分数均接近于 100%, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 两者的行为具有一致性(图 5(a)和图 5(c)),TEVA 树脂结合了离子交换和溶剂萃取的优点,对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的亲力和选择性较高,因此在一般 pH 条件下,均可以完成样品上柱。 HCl 浓度的变化对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 TEVA 树脂上的吸附有一定的影响,随着 HCl 浓度的增加, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的吸附百分数略微降低,其中 ReO_4^- 更为明显,但仍保持在 50% 以上。高酸度存在离子竞争,由于 TEVA 树脂的高选择性,低酸度对吸附结果影响不大,两者的行为具有较好的一致性(图 5(b));与 HCl 体系相比, HNO_3 对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的影响更显著, HNO_3 浓度越大,TEVA 树脂对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的吸附能力越差,但 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 二者的吸附差异性较小(图 5(d))。

根据 Horwitz 等^[17]的工作,随着酸度升高, TcO_4^- 在 TEVA 树脂上的吸附分配系数显著降低。综合实验结果推断,吸附能力的下降与酸度、阴离子种类(NO_3^- 与 Cl^-)及浓度有较大关系,低酸度时 ReO_4^- 和 TcO_4^- 取代 X 基吸附在树脂上,高酸度下阴离子与 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在树脂活性位点形成了竞争, $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 被其他阴离子替代而洗脱出来,表面电荷数、离子大小及存在形式均会影响吸附效果。 NO_3^- 影响更明显,说明 TEVA 树脂对高浓度 NO_3^- 的亲力强于 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$,而单原子离子 Cl^- 相对较弱。TEVA 树脂对 NO_3^- 、 ReO_4^- 、 TcO_4^- 有较高的亲和力,结合其官能团结构推断,更容易结合含氧酸根离子,因此在上柱前的样品预处理分离操作中,尽量避免引入含氧酸根离子,可保证后续的纯化效果。此外,根据实验结果对比,TEVA 树脂对 Re/Tc 的交换能力受 HNO_3 影响更显著,洗脱所需酸度相对 HCl 较低,且质谱测量的背景即为 HNO_3 ,因此可通过控制 HNO_3 浓度对上柱的 ReO_4^- 和 TcO_4^- 进行洗脱。

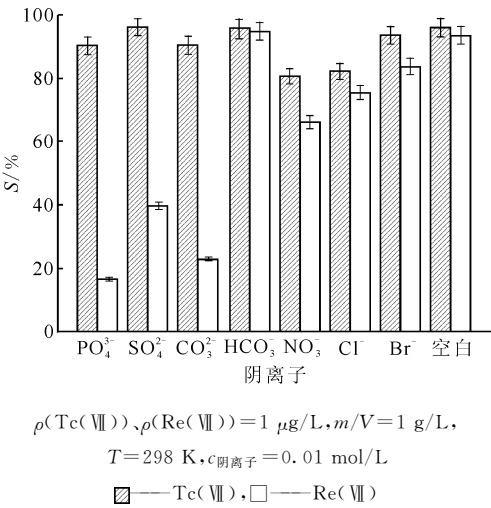


图 3 共存离子对 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 在 AG1-X4 树脂上吸附能力的影响
Fig. 3 Effects of co-existed anions on adsorption of $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ onto AG1-X4 resin

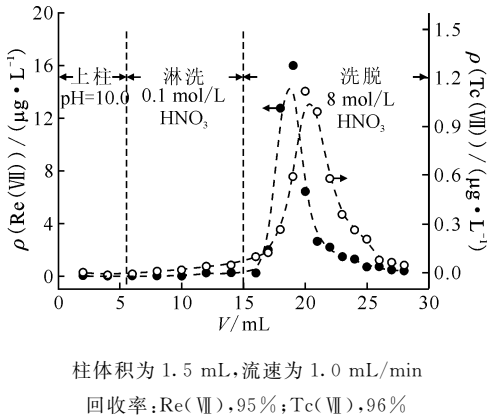


图 4 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 的吸附-淋洗-洗脱曲线
Fig. 4 Sorption and elution behavior of ReO_4^- and TcO_4^- on AG1-X4 column

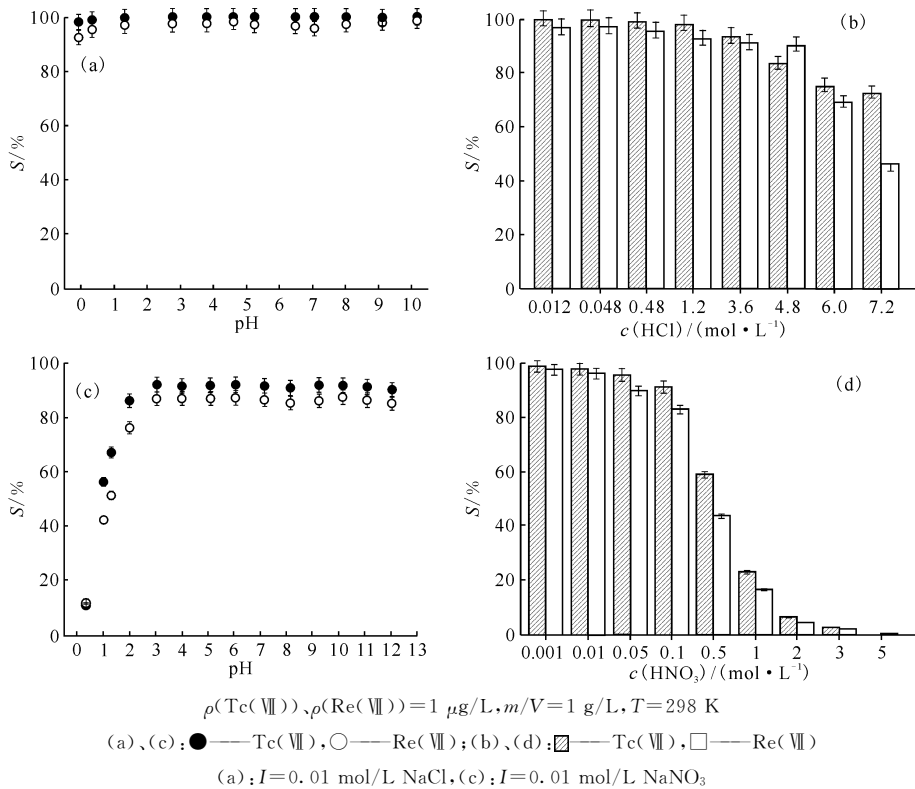


图 5 HCl(a,b)/HNO₃(c,d)浓度对 ReO₄⁻/TcO₄⁻在 TEVA 树脂上吸附能力的影响

Fig. 5 Effects of concentration of HCl(a,b) and HNO₃(c,d) on adsorption of ReO₄⁻/TcO₄⁻ onto TEVA resin

(2) 离子种类及强度

不同 NaCl 和 NaNO₃ 浓度对 ReO₄⁻/TcO₄⁻ 在 TEVA 树脂上的吸附影响示于图 6。由图 6 可知:改变 NaCl 浓度,基本不影响 TEVA 树脂对 ReO₄⁻/TcO₄⁻ 的吸附效果,吸附百分数一直接近于 100%,且 ReO₄⁻ 和 TcO₄⁻ 趋势一致;随着 NaNO₃ 浓度的增大,TEVA 树脂对 ReO₄⁻ 和 TcO₄⁻ 的吸附百分数明显降低,说明 TEVA 树脂对 NO₃⁻ 的亲

力比 Cl⁻ 的要强,从而对 ReO₄⁻ 和 TcO₄⁻ 的吸附影响更大。TEVA 树脂对于含氧酸根离子的选择性较弱,而对单原子阴离子有着较好的抗干扰能力,此结果与上述高酸度影响趋势一致。

共存阴离子对 ReO₄⁻/TcO₄⁻ 在 TEVA 树脂上的吸附影响示于图 7。由图 7 可以看出:TEVA 树脂对 ReO₄⁻ 和 TcO₄⁻ 的吸附能力受阴离子种类影响较大,一价阴离子(HCO₃⁻、NO₃⁻、Cl⁻、

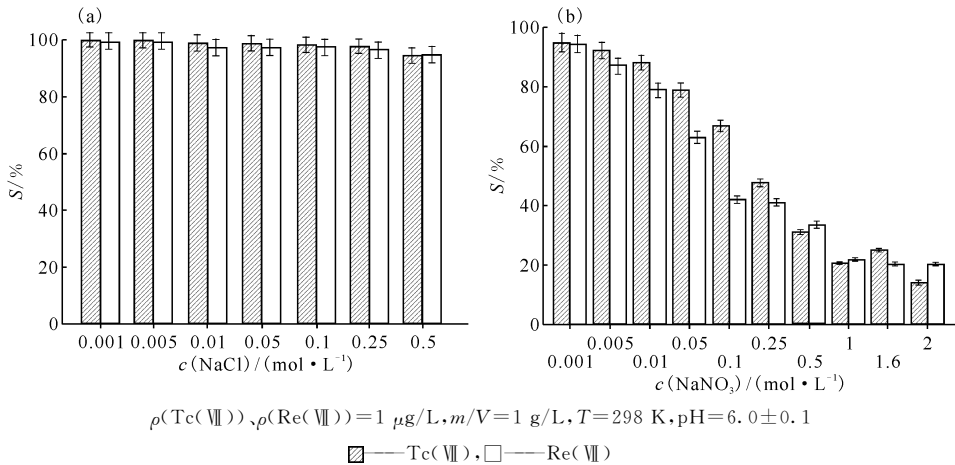


图 6 NaCl(a)和 NaNO₃(b)浓度对 ReO₄⁻/TcO₄⁻在 TEVA 树脂上的吸附影响

Fig. 6 Effects of concentration of NaCl(a) and NaNO₃(b) on adsorption of ReO₄⁻/TcO₄⁻ onto TEVA resin

Br⁻)背景下,ReO₄⁻和TcO₄⁻的吸附行为存在一致性,且吸附百分数接近100%,但在二价和三价阴离子作为背景下,含氧酸根离子效应明显,其对ReO₄⁻和TcO₄⁻的影响趋势不一致,相比较而言,TcO₄⁻受含氧阴离子的影响更小。由此说明,在低背景电解质条件下,TEVA萃取树脂对TcO₄⁻的亲力和抗干扰能力更强。

3~10时,上柱时可将ReO₄⁻和TcO₄⁻有效富集在柱子上,通过一定量的0.1 mol/L的HNO₃淋洗柱子以除去部分干扰离子;柱子上的ReO₄⁻和TcO₄⁻选用不同浓度的HNO₃进行洗脱,相比于低浓度HNO₃(如6.5 mol/L)作洗脱液,8 mol/L的HNO₃效果更佳,这可能由于随着HNO₃浓度增大,NO₃⁻的竞争力增强,所用洗脱液的体积更少。通过比较ReO₄⁻/TcO₄⁻的洗脱曲线发现,相比于ReO₄⁻和TcO₄⁻在AG1-X4阴离子交换树脂上的行为,ReO₄⁻和TcO₄⁻在TEVA上的柱行为具有非常好的一致性。可通过8 mol/L HNO₃同时定量洗脱ReO₄⁻和TcO₄⁻,说明通过控制条件,可实现该过程中用Re作为⁹⁹Tc非同位素示踪剂的可能性。

2.3 样品加标回收实验

通过上述对ReO₄⁻和TcO₄⁻在AG1-X4和TEVA树脂上的研究发现,ReO₄⁻和TcO₄⁻在两种树脂上的行为均具有相似性。为进一步确认结果,对AG1-X4树脂前处理样品及TEVA树脂分离纯化目标元素的全过程进行了加标回收实验,结果列入表1。由表1可知:5次平行实验结果中Re和Tc两种元素的回收率均大于90%,进一步证实了在柱实验过程中将Re作为Tc的示踪剂进行回收率测定的方法是可靠的。

表1 ⁹⁹Tc和Re加标回收率

Table 1 Recovery of ⁹⁹ Tc and Re spiked in samples				
No.	m(Tc)/ng	Tc 回收率/%	m(Re)/ng	Re 回收率/%
1	4.86	97.2	4.91	98.2
2	4.81	96.2	4.78	95.6
3	5.13	100.3	5.02	100.0
4	4.93	98.6	4.87	97.4
5	4.68	93.6	4.80	96.0

3 结 论

研究了酸度、共存离子等因素对Re和Tc在萃取色层树脂TEVA及离子交换树脂AG1-X4上的化学行为,结果表明:TEVA及AG1-X4树脂对ReO₄⁻和TcO₄⁻均有较强的吸附能力,较宽范围pH下ReO₄⁻和TcO₄⁻均较容易与树脂结合,可完成上柱过程,吸附性能随HNO₃浓度升高而显著降低,可根据需要选择不同浓度HNO₃作为洗脱液,ReO₄⁻比TcO₄⁻稍早出峰,但两者的柱行为极具相似性;通过两种树脂的柱实验加标

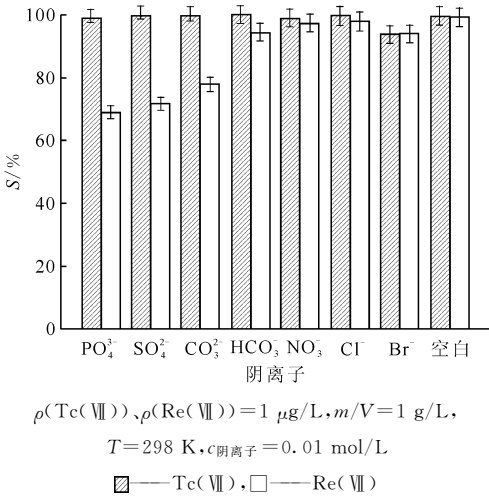


图7 共存阴离子对TEVA吸附能力的影响
Fig.7 Effects of co-existed anions on adsorption of ReO₄⁻/TcO₄⁻ onto TEVA resin

(3) 淋洗-洗脱曲线

ReO₄⁻和TcO₄⁻在TEVA柱上的吸附-淋洗-洗脱曲线示于图8。由图8可知:样品在pH=

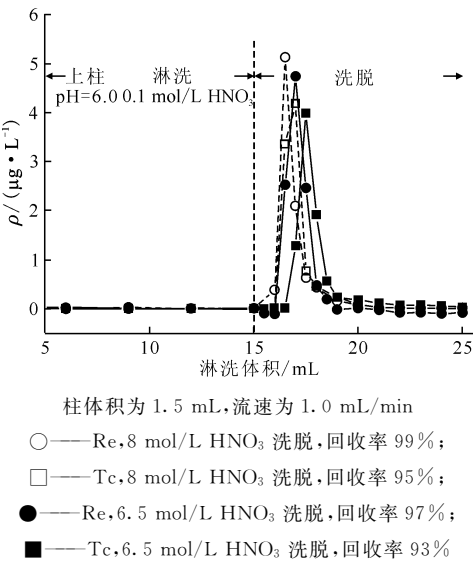


图8 ReO₄⁻/TcO₄⁻的吸附-洗脱曲线
Fig.8 Sorption and elution behavior of ReO₄⁻ and TcO₄⁻ on TEVA column

回收可知,二者行为基本一致,且回收率均在90%以上,说明在树脂(TEVA 及 AG1-X4)柱分离纯化过程中用 Re 作为 Tc 的示踪剂切实可行。从总体上看,TEVA 树脂的纯化回收率更大一些,抗离子干扰能力更强,更适合作为纯化 ^{99}Tc 的材料,AG1-X4 则更适用于液体样品预处理过程中的 ^{99}Tc 的富集,选择偏碱性($\text{pH}=9\sim 11$)上柱有利于降低大体积样品预处理时 ^{99}Tc 的损失。

对于实际样品分析,若采用 Re 做示踪剂,可采用色谱柱联用的方法,先通过 AG1-X4 阴离子交换法进行预浓缩,之后采用 TEVA 树脂进行进一步纯化,为环境样品中 ^{99}Tc 测定的流程设计提供技术支持。

参考文献:

- [1] Kotegov K V, Pavlov O N, Shvedov V P. Technetium[J]. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, 1968, 11: 1-90.
- [2] Hu Q. Technetium; radionuclides[M]//*Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley Online Library, 2010: 217-226.
- [3] 孙雪杰,李润,杨军强,等. 环境土壤样品中 ^{99}Tc 的分析方法研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2017, 39(5): 321-335.
- [4] Shi K, Hou X, Roos P, et al. Stability of technetium and decontamination from ruthenium and molybdenum in determination of ^{99}Tc in environmental solid samples by ICPMS[J]. *Anal Chem*, 2012, 84(4): 2009-2016.
- [5] Kim E, Boulègue J. Chemistry of rhenium as an analogue of technetium; experimental studies of the dissolution of rhenium oxides in aqueous solutions[J]. *Radiochim Acta*, 2003, 91(4): 211-216.
- [6] Kelmers A D, Kessler J H, Arnold W D, et al. Progress in evaluation of radionuclide geochemical information developed by DOE high-level nuclear waste repository site projects, No. NUREG/CR-4236-Vol. 2; ORNL/TM-9614-Vol. 2[R]. USA: Oak Ridge National Lab, 1984.
- [7] Puigdomènech I, Bruno J. A thermodynamic data base for Tc to calculate equilibrium solubilities at temperatures up to 300 deg C, No. SKB-TR-95-09[R]. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., 1995.
- [8] Rard J A. Critical review of the chemistry and thermodynamics of technetium and some of its inorganic compounds and aqueous species, No. UCRL-53440[R]. USA: Lawrence Livermore National Lab, 1983.
- [9] Darab J G, Smith P A. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(5): 1004-1021.
- [10] 孙雪杰,李润,杨军强,等. 样品预处理过程中铊的热稳定性研究[J]. *中国科技论文*, 2017, 12(6): 652-654.
- [11] Wharton M J, Atkins B, Charnockab J M, et al. An X-ray absorption spectroscopy study of the coprecipitation of Tc and Re with mackinawite(FeS)[J]. *Appl Geochem*, 2000, 15(3): 347-354.
- [12] Mas J L, Tagami K, Uchida S. Method for the detection of Tc in seaweed samples coupling the use of Re as a chemical tracer and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 509(1): 83-88.
- [13] Shi K, Hou X, Roos P, et al. Determination of technetium-99 in environmental samples: a review [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 709: 1-20.
- [14] Maset E R, Sidhu S H, Fisher A, et al. Effect of organic co-contaminants on technetium and rhenium speciation and solubility under reducing conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(17): 5472-5477.
- [15] Mas J L, Garcia-Leon M, Bolivar J P. ^{99}Tc detection in water samples by ICP-MS[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92(1): 39-46.
- [16] Beals D. Determination of technetium-99 in aqueous samples by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1996, 204(2): 253-263.
- [17] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger; application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 310(1): 63-78.
- [18] Harvey B R, Williams K J, Lovett M B, et al. Determination of technetium-99 in environmental material with rhenium as a yield monitor[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1992, 158(2): 417-436.
- [19] Kim E, Benedetti M F, Boulègue J. Removal of dissolved rhenium by sorption onto organic polymers; study of rhenium as an analogue of radioactive technetium[J]. *Water Res*, 2004, 38(2): 448-454.